

UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Aneta Pastrňáková

ANALÝZA VYBRANÝCH PRVKŮ
V DENDROCHRONOLOGICKÉM VZORKU KMENEM
SMRKU

Analysis of selected elements in dendrological sample of spruce
trunk

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D.
Konzultant bakalářské práce: Mgr. Václav Procházka, Ph.D.

Praha 2017

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 25.8.2017

.....

podpis

Poděkování

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucímu své bakalářské práce, panu RNDr. Jakubu Hraníčkoví, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost, cenné rady a vstřícný přístup, v průběhu zpracovávání bakalářské práce. Dále bych chtěla poděkovat konzultantovi, panu Mgr. Václavu Procházkovi, Ph.D. (Ústav hydrogeologie, inženýrské geologie a užité geofyziky, PřF UK) za dodání vzorků a uvedení do dané problematiky.

V neposlední řadě patří poděkování mé rodině a blízkému okolí za pomoc a podporu během mého studia.

Abstrakt

Předmětem této bakalářské práce bylo stanovení vybraných prvků, konkrétně železa, manganu, sodíku, draslíku, vápníku, hořčíku, barya, mědi, zinku, stroncia a hliníku ve vzorku kmene smrku, pocházejícího z uschlého stromu z oblasti Jižních Čech. Jako vhodná a dostatečně citlivá metoda byla v této práci použita atomová absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací.

Před vlastní analýzou vzorku byly experimentálně nalezeny optimální podmínky pro stanovení uvedených prvků. Optimalizována byla výška paprsku nad hranou hořáku a průtoková rychlost acetyleny v závislosti na typu použitého oxidovadla. Za optimálních podmínek byly poté zjištěny základní charakteristiky stanovení jednotlivých prvků. Mezi tyto charakteristiky patří především mez detekce a stanovitelnosti, citlivost a opakovatelnost.

Optimalizované metody stanovení vybraných prvků byly dále využity při analýze reálných vzorků kmene smrku. Tyto vzorky byly připraveny rozložením dřeva v mikrovlnném rozkladném zařízení za přítomnosti kyseliny dusičné. Z důvodu potlačení interferencí byly při stanovení vybraných prvků (sodík, draslík, hořčík, vápník, baryum) přidány k analyzovaným vzorkům vhodná reakční činidla. Celkem bylo analyzováno 22 vzorků dřeva rozdílného stáří, získaných z jednorázově odebraného vzorku kmene smrku.

Klíčová slova

Atomová absorpční spektrometrie, plamenová atomizace, stanovení prvků, optimalizace, charakterizace, smrkové dřevo

Abstract

The aim of this bachelor thesis was to determine selected elements, specifically iron, manganese, sodium, potassium, calcium, magnesium, barium, copper, zinc, strontium and aluminium in the sample of a spruce wood, taken from a dry tree from an area of South Bohemia. As a suitable and sufficiently sensitive method an atomic absorption spectrometry with flame atomization was used in this bachelor thesis.

Before the analysis optimal conditions for the determination of these elements were experimentally found. The beam height above the burner edge and the acetylene flow rate were optimized depending on the type of oxidant used. Under the optimal conditions, the basic characteristics of the determination of individual elements were determined. These characteristics include mainly the limit of detection and quantification, sensitivity and repeatability.

Optimized methods for determination of the selected elements were further applied for the analysis of real spruce wood samples. These samples were prepared by decomposition of the wood in a microwave device in the presence of nitric acid. In order to suppress interference, the suitable reagents were added to the analyzed samples to determine the selected elements (sodium, potassium, magnesium, calcium, barium). In total, 22 samples of wood of different age obtained from a one-time sample of the spruce trunk were analyzed.

Keywords

Atomic absorption spectrometry, flame atomization, element determination, optimization, characterization, spruce wood

OBSAH

1	ÚVOD	- 8 -
1.1	Cíle bakalářské práce	- 8 -
2	TEORETICKÁ ČÁST	- 9 -
2.1	Stanovované prvky	- 9 -
2.1.1	Hořčík	- 10 -
2.1.2	Vápník	- 10 -
2.1.3	Stroncium a baryum	- 10 -
2.1.4	Sodík a draslík	- 11 -
2.1.5	Hliník	- 11 -
2.1.6	Mangan	- 11 -
2.1.7	Železo	- 12 -
2.1.8	Měď	- 12 -
2.1.9	Zinek	- 12 -
2.2	Atomová absorpční spektrometrie	- 13 -
2.2.1	Instrumentace v AAS	- 13 -
2.2.2	Optické uspořádání absorpčního spektrometru	- 16 -
2.2.3	Interference	- 18 -
2.3	Stanovení prvků ve dřevě stromů	- 19 -
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	- 20 -
3.1	Použité přístroje a vybavení	- 20 -
3.2	Použité chemikálie	- 20 -
3.3	Analyzované vzorky	- 21 -
3.4	Pracovní postup	- 22 -
3.4.1	Příprava vzorků k analýze	- 22 -
3.4.2	Příprava kalibračních roztoků	- 22 -
3.5	Statistické zpracování výsledků	- 24 -
4	VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUZE	- 25 -
4.1	Optimalizace experimentálních parametrů	- 25 -
4.1.1	Výška paprsku	- 25 -
4.1.2	Průtoková rychlost acetylenu	- 27 -
4.2	Kalibrační závislosti	- 29 -
4.2.1	Stanovení v plameni acetylen-vzduch	- 29 -
4.2.2	Stanovení v plameni acetylen-oxid dusný	- 30 -
4.3	Zjištění základních charakteristik	- 32 -
4.4	Analýza reálných vzorků	- 33 -
5	ZÁVĚR	- 37 -
6	Použitá literatura	- 38 -

Seznam uvedených zkratek a symbolů

A	absorbance
AAS	atomová absorpční spektrometrie
ETA - AAS	atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací
F - AAS	atomová absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací
HG - AAS	atomová absorpční spektrometrie spojená s generováním hydridů
HCL	výbojka s dutou katodou (z anglického <i>hollow cathode lamp</i>)
h	výška paprsku [mm]
I_0	intenzita porovnávacího paprsku [W m^2]
I	intenzita měrného paprsku [W m^2]
k_n	tabelovaný koeficient pro výpočet směrodatné odchylky
K_n	tabelovaný koeficient pro výpočet intervalu spolehlivosti
LOD	mez detekce (z anglického <i>limit of detection</i>)
LOQ	mez stanovitelnosti (z anglického <i>limit of quantification</i>)
$L_{1,2}$	interval spolehlivosti
n	počet měření
Q_v	průtoková rychlost [mL min^{-1}]
rel. A	relativní absorbance [%]
s	směrodatná odchylka
s_r	relativní směrodatná odchylka
UV	ultrafialová oblast
\bar{x}	aritmetický průměr
\tilde{x}	medián

1 ÚVOD

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je analytická technika, jejíž těžiště spočívá ve stanovení obsahu nízkých i vyšších koncentrací chemických prvků, které se nacházejí v analyzovaném roztoku. Pomocí této techniky lze analyzovat více než 60 prvků celé periodické tabulky. Detekční limity se dle použitého způsobu atomizace pohybují od jednotek mg L^{-1} až po setiny $\mu\text{g L}^{-1}$. V současné době je tato technika stále velmi často využívána. Jako příklad jednoho z mnoha využití atomové spektrometrie je stanovení obsahu vybraných prvků ve vzorcích odebraných z kmene stromů. Vzhledem k tomu, že vzorky dřeva lze jen velmi obtížně analyzovat v pevném stavu, je nutné před vlastní měření zařadit rozkladný krok, během kterého je pevný vzorek rozložen. Přítomné prvky jsou tak kvantitativně převedeny do kapalného roztoku.

1.1 Cíle bakalářské práce

Rámcovým cílem předkládané bakalářské práce bylo stanovení vybraných prvků ve vzorcích kmene stromu metodou atomové absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací. Pro splnění tohoto cíle bylo nutné provést následující kroky:

- příprava dodaných vzorků k analýze (zvolené vzorky bylo nutné zvážit, rozložit ve vhodném prostředí a naředit na požadovaný objem)
- optimalizace pracovních podmínek měření (pro stanovení jednotlivých prvků bylo nutné vybrat vhodné složení plamene a optimalizovat výšku paprsku nad hranou hořáku a průtokovou rychlost paliva pro daný typ plamene)
- zjištění základních charakteristik měření (příprava kalibračních roztoků, sestavení kalibračních závislostí a výpočet mezí detekce a stanovitelnosti, opakovatelnosti a citlivosti a zjištění lineárního dynamického rozsahu a koeficientu korelace pro tento rozsah, pro všechny stanovované prvky)
- analýza dodaných vzorků a vyhodnocení koncentrace vybraných prvků

2 TEORETICKÁ ČÁST

Dřevní biomasa je důležitou součástí ekosystémů a soustřeďuje nejen významný podíl uhlíku, ale i značné množství dalších prvků. Znalost obsahu a vzájemných poměrů prvků v biomase umožňuje posoudit jejich dostupnost v půdě (přičemž zastoupení prvků v kmeni je mnohem méně ovlivněno přímým vstupem z atmosférické depozice než v listí či jehličí). V případě, že nedochází k příliš silné radiální migraci prvků, je možné srovnáním různě starých vzorků dřeva odhadovat změny obsahu (biologicky dostupného) prvku v prostředí, což má časté ekologické aplikace. Kromě toho můžou existovat tendence vývoje obsahu prvku se stářím stromu i při jeho neměnné dostupnosti v půdě [1].

Data prvkového složení dřeva jsou i pro nejběžnější druhy k dispozici pouze v omezeném rozsahu. Existují databáze pro popel z různých částí biomasy, v němž se zpravidla dělá silikátová analýza (z prvků stanovených v této práci zahrnuje oxidy hliníku, železa, hořčíku, vápníku a manganu) [2].

Smrk ztepilý jako velmi rozšířený druh biomasy je vhodný pro biochemické mapování a monitoring. Ten již v České republice proběhl [3], ale ze stromů bylo zkoumáno pouze jehličí (dendrochronologické vzorky byly též odebrány, ale chemické analýzy v nich zatím nebyly provedeny).

Většina zkoumaných prvků je pro rostliny esenciálních (hořčík, vápník, draslík, železo, mangan, měď, zinek, zpravidla i sodík). Prvky jako hliník, stroncium a baryum ve většině druhů žádnou funkci nemají, navíc hliník a pravděpodobně i baryum jsou fyto toxické. Stroncium je v biochemických pochodech pouze omezeně oddělováno od vápníku, poměr vápník/stroncium v biomase je tedy do značné míry závislý na poměru výskytu těchto prvků v půdě a horninovém podloží. Podobně se chová i baryum.

2.1 Stanovované prvky

V této bakalářské práci byla pozornost zaměřena na stanovení jedenácti prvků z obdrženého vzorku z kmene smrku. Jednalo se o následující prvky: hořčík, vápník, stroncium, baryum, sodík, draslík, hliník, mangan, železo, měď a zinek

2.1.1 Hořčík

Hořčík patří do skupiny prvků alkalických zemin (skupina II.A). Vyskytuje se v horninách především ve formě nerozpustných křemičitanů, případně i uhličitanů. Odhad celkového zastoupení hořčíku v zemské kůře závisí na geochemickém modelu, obzvlášť na relativních hmotnostech různých vyvřelin a hornin sedimentárního typu. V relativním hmotnostním zastoupení se hořčík řadí na šesté místo ($27\,640\ \mu\text{g g}^{-1}$) [4]. Wedepohl uvádí v kontinentální kůře zastoupení $22\,000\ \mu\text{g g}^{-1}$ hned za vápník a před sodík a draslík [5]. Hořčík je vyráběn z jeho sloučenin a to elektrolýzou nebo termickou redukcí ferrosiliciem. Výhoda hořčíku, jako materiálu, je malá hustota ($1,74\ \text{g cm}^{-3}$) a tudíž je nejlehčím konstrukčním kovem. V rostlinách je hořčík obsažen hlavně v chlorofylu, což je Mg-porfyrinový komplex, potřebný pro fotosyntézu [4].

2.1.2 Vápník

Vápník patří, podobně jako hořčík, do skupiny prvků alkalických zemin (skupina II.A). Je pátým nejrozšířenějším prvkem zemské kůry a je také třetím nejrozšířenějším kovem po hliníku a železu. Velké oblasti zemského povrchu zabírají usazeniny uhličitanu vápenatého. Nejběžnější formou uhličitanu vápenatého je vápenec. Dalšími minerály obsahující vápník jsou sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anhydrit (CaSO_4), fluorit (CaF_2) a apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) [4] a řada důležitých horninotvorných silikátů (diopsid $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, sodnovápenaté živce...) [6].

Z biologického hlediska je vápník nezbytný pro život rostlin a živočichů. Přestože fyziologie savců zahrnuje mechanismy, kterými se mohou organismy přizpůsobit dočasnému nedostatku životního prostředí, má nedostatek vápníku řadu zdravotních důsledků. Mezi tyto problémy patří zejména křehkost kostí, vysoký krevní tlak a rakovina tlustého střeva [7]. Naopak zvýšení příjmu vápníku (nebo vitamínu D) může pomoci předejít těmto vážným zdravotním problémům. Dále pak zvýšený příjem vápníku napomáhá ke snížení prekancerózních změn ve sliznici střev [8].

2.1.3 Stroncium a baryum

Oba tyto prvky patří do skupiny prvků alkalických zemin (skupina II.A). Nejčastěji se v horninách vyskytují jako stopová příměs především v uhličitanech a křemičitanech s vápníkem nebo draslíkem. Poměrně vzácně tvoří vlastní minerály, např. celestin (SrSO_4), stroncianit (SrCO_3), baryt (síran barnatý) [6]. Síran barnatý

se používá hlavně na kašovitou směs, která je používána při vrtech. Velmi málo je pak používán na výrobu chemikálií [4].

2.1.4 Sodík a draslík

Sodík a draslík patří mezi alkalické kovy a jsou nepostradatelné pro život. Tyto prvky jsou též důležité látky i v chemickém průmyslu. Sodík je v pořadí sedmý nejrozšířenější prvek v horninách zemské kůry, hned za ním se nachází draslík. Soli draslíku a sodíku tvoří obrovská ložiska, která vznikla odpařením vody jezer. Tento proces stále probíhá např. ve Velkém solném jezeře a Mrtvém moři. Draslík je vázán pevněji v půdě na složité křemičitany a hlinitokřemičitany. Draslík, který je uvolňován z hornin, je přednostně absorbován a spotřebováván rostlinami. Oproti tomu sodík může přecházet do podzemních a povrchových vod [4].

2.1.5 Hliník

Hliník patří mezi nejrozšířenější prvky zemské kůry (8,3 hm. %). Čistý hliník je lehký, netoxický a má vysokou tepelnou a elektrickou vodivost. Dále je odolný vůči korozi a to díky rychlé tvorbě povrchové vrstvičky oxidu hlinitého [4]. Je hlavní složkou mnoha minerálů vznikajících za vysokých teplot (živce, slídy, granáty – např. $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$), které v mírném podnebí postupně zvětrávají a mění se na jílové minerály (např. kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, vermikulit, montmorillonit). Intenzivním vyluhováním křemičitanů s hliníkem v tropických a subtropických oblastech vzniká bauxit – směs $\text{AlO}(\text{OH})$ a $\text{Al}(\text{OH})_3$, který je nejdůležitějším zdrojem hliníku [6]. Hliník se také vyskytuje ve vzácnějších materiálech, jako jsou kryolit ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$), beryl ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) nebo tyrkys ($\text{CuAl}_6(\text{OH})_8(\text{PO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [4].

2.1.6 Mangan

Mangan se v zemské kůře celkově řadí na dvanácté místo ($1\,060\ \mu\text{g g}^{-1}$). Nachází se ve více než 300 různých v přírodě rozšířených minerálech. V primárních ložiscích se vyskytuje ve formě křemičitanů, avšak důležitější jsou sekundární uloženiny oxidů a uhličitanů, které vznikají zvětráváním primárních ložisek. Mezi tyto minerály patří pyroluzit (MnO_2), hausmannit (Mn_3O_4) a rodochrozit (MnCO_3). Dalším účinkem zvětrávání hornin dochází k vyplavování koloidních částic oxidů manganu, železa a dalších kovů z půdy. Dostávají se do moře, kde se následně shlukují a vytvářejí tzv. manganové kuličky [4].

2.1.7 Železo

Železo je značně rozšířeno ve vesmíru a je hlavní součástí zemské kůry. V horninách zemské kůry je po kyslíku, křemíku a hliníku čtvrtým nejrozšířenějším prvkem (zvláště jako součást křemičitanů). V hojné míře je železo rozšířeno i v podobě oxidů a uhličitanů. Mezi oxidy a uhličitanu patří hematit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), limonit ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) a siderit (FeCO_3). Z biologického hlediska je železo esenciální prvek a má hlavní roli v přenosu a zásobě kyslíku. V lidském těle je 70 % jeho obsahu součástí hemoglobinu a 20 % až 25 % se vyskytuje v podobě zásobních bílkovin [4].

2.1.8 Měď

Obsah mědi v zemské kůře je $68 \mu\text{g g}^{-1}$. Nejčastěji se měď vyskytuje v podobě oxidu, uhličitanu a sulfidu. Hlavními rudami mědi jsou chalkopyrit (CuFeS_2), který představuje 50 % veškerých rud obsahujících měď, dále kuprit (Cu_2O), chalkozin (Cu_2S) a malachit ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$). Většina měděných rud se nachází v Severní a Jižní Americe a Africe. Měď se vyskytuje i jako ryzí kov. Z biologického hlediska jde o prvek nezbytný pro život. V těle dospělého člověka je přibližně 100 mg mědi vázané převážně na bílkoviny a tuto úroveň je třeba udržovat. Její nedostatek způsobuje anémii. Naopak vrozená neschopnost vylučovat měď způsobuje Wilsonovu chorobu. Měď je součástí hemocyaninu (bílkovina), který slouží k přenosu kyslíku v krvi některých měkkýšů, podobně jako u savců hemoglobin [4].

2.1.9 Zinek

Zinek se vyskytuje jako stopový prvek v různých tmavých minerálech. Patří mezi chalkofilní prvky, jejichž nejdůležitějšími rudami jsou sulfidy, v případě zinku sfalerit (ZnS) [6]. Vlivem povětrnostních podmínek dochází k vyluhování zinku a k jeho srážení ve formě uhličitanu, křemičitanu nebo fosforečnanu. Naleziště těchto rud jsou v USA, Kanadě a Austrálii. Z biologického hlediska je zinek jeden z nejdůležitějších a nezbytných kovů pro jakékoli formy života. V těle dospělého člověka jsou asi 2 gramy zinku, ale jelikož enzymy obsahující zinek jsou ve většině buněk těla, je jeho koncentrace velice malá [4].

2.2 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie je optická metoda, kde dochází k absorpci elektromagnetického záření volnými atomy v plynném stavu, vznikajících v atomizátoru. Podle způsobu atomizace je metoda dělena na F-AAS, ETA-AAS a HG-AAS [9]. Měřením množství absorbovaného světla může být kvantitativně stanoven měřený prvek. Použitím vhodných světelných zdrojů a pečlivým výběrem vlnové délky, lze kvantitativně stanovit vybraný prvek od ostatních [10].

Pomocí AAS lze stanovit více než 60 prvků, hlavně kovů. Tuto metodu lze uplatnit při analýze geologických materiálů. Dále pak v metalurgii, v chemickém a petrochemickém průmyslu, při analýzách vody a ovzduší, při rozborech biologických materiálů, ve zdravotnictví a v zemědělství [11].

2.2.1 Instrumentace v AAS

Atomový absorpční spektrometr se skládá ze čtyř částí: ze zdroje primárního záření, absorpčního prostředí, monochromátoru a detekčního systému. Ze zdroje záření vycházejí jednotlivé emisní čáry prvku. Dále prochází absorpčním prostředím, kde je volnými atomy prvku absorbováno záření určité vlnové délky. K izolaci emisní čáry dochází v monochromátoru a detekční systém následně zaznamená zeslabení toku původního záření [9].

2.2.1.1 Zdroje primárního záření

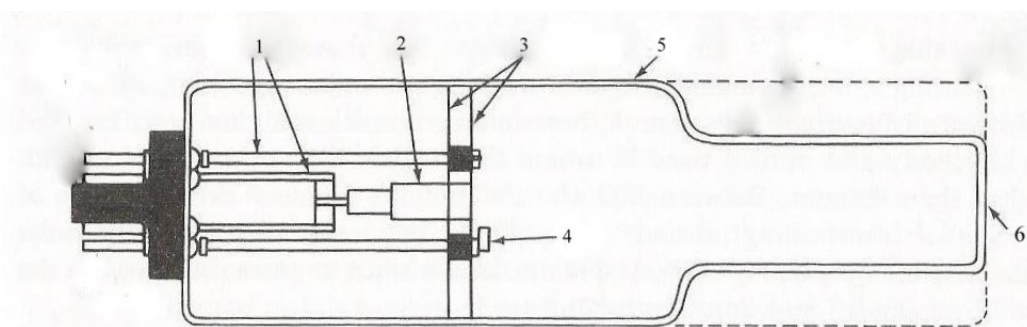
V atomové absorpční spektrometrii se využívají čárové zdroje záření, které emitují zářivou energii, která je soustředěna do úzkých spektrálních intervalů. Nejčastěji jsou využívány tři typy čárových zdrojů: výbojky s dutou katodou, bezelektrodové výbojky a laserové zdroje [12].

Výbojky s dutou katodou (HCL)

Tento typ výbojek je vyroben z optického skla se zatavenými elektrodami (viz Obr. 2.1). Výstupní okénka pro vlnovou délku menší než 240 nm jsou z optického křemene, pro vlnovou délku větší než 240 nm z UV skla a pro vlnovou délku větší než 300 nm z optického skla Pyrex. Výbojky jsou evakuovány a naplněny monoatomickým

plynem (neon nebo argon) na tlak 100 – 500 Pa. Důležitou součástí výbojek je dutá katoda, která je vyrobena z čistého materiálu stanovovaného prvku např. měď, železo, nikl, hliník. Dále může být katoda vyrobena z materiálu s chudým emisním spektrem (hliník, měď) pokrytého fólií kovu (vzácné kovy) [13].

Výbojka je napájena proudem a na její elektrody je vloženo napětí 200 – 600 V. Díky tomuto napětí dochází k ionizaci vzácného plynu srážkami s urychlenými elektrony. Povrch katody je bombardován kladně nabitými ionty vzácného plynu, které odtud vyrážejí atomy kovu. Tímto dochází ke katodickému rozprašování. Dále dochází k excitaci atomů kovu srážkami s ionty a elektrony plazmatu. Po vyžáření fotonů se atomy vrací do základního stavu [9].



Obr. 2.1: Výbojka s dutou katodou (převzato a upraveno [14])
(1 – izolovaný nosník, 2 – dutá katoda, 3 – stínění, 4 – anoda, 5 – skleněný plášť,
6 – křemenné sklo)

Bezelektrodové výbojky (EDL)

Bezelektrodové výbojky se využívají u těkavých kovů a jsou to křemenné baničky, ve kterých je zataveno malé množství příslušného kovu. Mikrovlnné pole, do kterého je banička vložena, způsobuje excitaci přítomných par kovů [11]. Výsledkem je charakteristické emisní spektrum daného kovu. Tento druh výbojek je obvykle mnohem intenzivnější a v některých případech citlivější než výbojky s dutou katodou [10].

2.2.1.2 Absorpční prostředí

Absorpční prostředí je uskutečněno atomizátorem, který slouží k převedení vzorku do stavu volných atomů. Teplota atomizátoru by měla být dostatečná, aby došlo k atomizaci, ale ne příliš vysoká, aby se zamezilo výraznější excitaci atomů. Zpravidla by se měla tato teplota pohybovat od 2000 °C do 3000 °C [15].

Plamenová atomizace

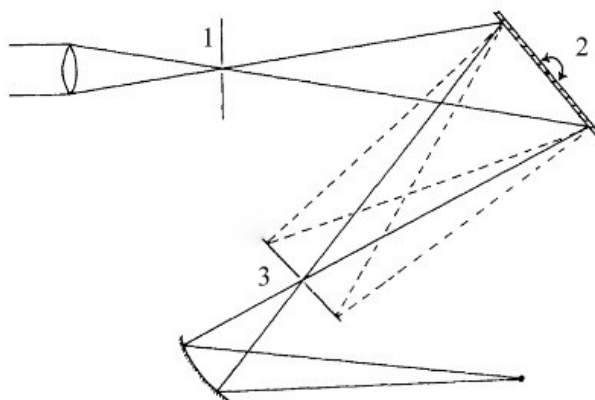
Principem plamenového atomizátoru je pneumatické zmlžování nebo ultrazvukové rozprašování roztoku vzorku [15]. Plamen je tvořen směsí paliva (acetylen) a oxidovadla (vzduch nebo oxid dusný). Kapalný vzorek je zmlžen, aby se vytvořily jemné kapičky kapaliny (aerosol), které jsou zaváděny do plamene, kde se rozpouštědlo odpaří [16]. Dochází ke vzniku částecek suché soli, která je převedena ve formě molekul do plynného stavu. Plynné molekuly jsou disociovány na volné neutrální atomy, které absorbují záření (měření AAS) [11].

Elektrotermická atomizace

Elektrotermický atomizátor je grafitová trubice, která je vyhřívána elektrickým proudem a prochází jí záření. Vzorek je vnášen pomocí mikropipety na vnitřní stěnu trubice nebo na elektricky vyhřívanou podložku, kde dochází k jeho odpařování. Pracuje se v ochranné atmosféře argonu nebo dusíku a dochází k třem fázím: sušení (odpaření rozpouštědla), žíhání (rozklad matrice) a atomizace [15]. Výhodou tohoto atomizéru je, že umožňuje dosáhnout větší okamžité koncentrace volných atomů v plynné fázi a tudíž je potřebné jen malé množství vzorku. Stanovení je velmi citlivé a lze tímto způsobem analyzovat tuhé látky i roztoky [11].

2.2.1.3 Monochromátor

Monochromátor je složen ze vstupní štěrbinu difrakční mřížky a výstupní štěrbinu (viz Obr. 2.2). Jeho funkcí je oddělovat, izolovat a řídit intenzitu světelného záření, které dosáhne detektoru. V ideálním případě by měl být schopen izolovat pouze rezonanční čáry analyzovaného prvku a vyloučit všechny ostatní vlnové délky. Přes vstupní štěrbinu prochází záření vycházející z výbojky s dutou katodou a následně dopadá na mřížku. Mřížka je schopna rozptýlit záření na jednotlivé vlnové délky. Otáčením mřížky jsou vybrány vlnové délky, které projdou výstupní štěrbinou a dopadnou na detektor [17].



Obr. 2.2: Schéma monochromátoru pro AAS (převzato a upraveno [17])
(1 – vstupní štěrba, 2 – difrakční mřížka, 3 – výstupní štěrba)

2.2.1.4 Detekční systém

V AAS se jako detektory používají fotonásobiče. Fotonásobič je evakuovaná skleněná baňka se vstupním otvorem, který je zpravidla z křemene a je uzavřen ve světlotěsném pouzdru. Vnitřní prostor fotonásobiče je tvořen fotocitlivou katodou, anodou a systémem dynod (9 až 13). Činnost fotonásobiče spočívá v tom, že foton dopadá na fotokatodu. Dojde k vyražení elektronu, který je následně urychlen elektrickým polem a dopadá na první dynodu. Tento dopad způsobí vyražení sekundárních elektronů, které jsou přitahovány k další dynodě. Udržováním potenciálového spádu (50 – 150 V) mezi dynodami je zaručen lavinovitý vzrůst počtu elektronů a měřitelný výstupní proud i při nízkých intenzitách dopadajícího záření. Je možné provádět rychlá měření v širokém rozsahu intenzit díky vysoké linearitě odezvy fotonásobičů a velmi nízké časové konstantě ($10^{-8} - 10^{-9}$ s) [12].

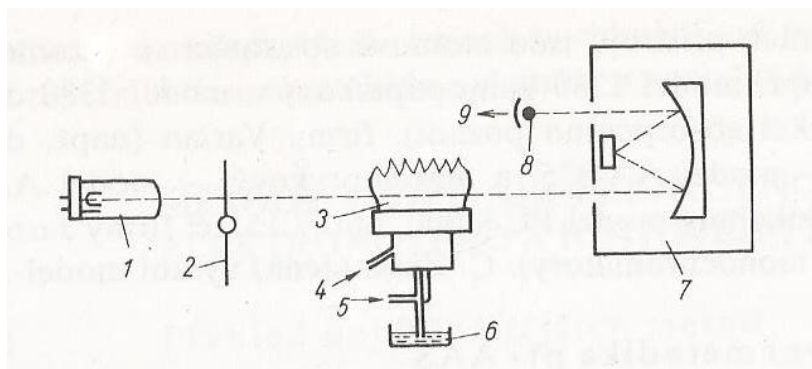
2.2.2 Optické uspořádání absorpčního spektrometru

Uspořádání optického systému atomového absorpčního spektrometru může být jednopaprskové nebo dvoupaprskové.

Jednopaprskové

V jednopaprskovém uspořádání jsou všechny komponenty (viz Obr. 2.3) uspořádány lineárně. Měření jsou založena na měnící se intenzitě jediného paprsku světla v jedné

optické dráze. S jedinou světelnou drahou a minimálním počtem optických komponentů poskytuje obvykle jednopaprskový systém velmi vysokou propustnost světla [10]. Tento systém je jednoduchý a dochází k minimálním ztrátám záření. Díky tomu není nutné používat primární zdroje s vyšší intenzitou. Nevýhodou je, že nedokáže eliminovat kolísání intenzity zdroje primárního záření a jeho celkovou nestabilitu [12].



Obr. 2.3: Jednopaprskové optické uspořádání absorpčního spektrometru (převzato [11])

(1 – výbojka s dutou katodou, 2 – rotační přerušovač paprsku, 3 – plamen s atomy zkoumaného prvku, 4 – přívod paliva, 5 – přívod oxidačního činidla, 6 – zkoumaný roztok, 7 – mřížkový monochromátor, 8 – fotoelektrický násobič, 9 – elektrické zpracování signálu a digitální ukazatel)

Dvoupaprskové

Ve dvoupaprskovém uspořádání dochází k dopadu paprsku z primárního zdroje nejdříve na polopropustné zrcadlo, kde se paprsek rozdělí na měrný a srovnávací. Pouze měrný paprsek prochází atomizátorem. Poté jsou oba fázově posunuté paprsky opět spojeny dalším polopropustným zrcadlem a dochází k dopadu na vstupní štěrbinu monochromátoru. Rotujícím modulátorem je docíleno, aby na detektor dopadalo pouze záření měrného nebo srovnávacího paprsku v daný časový okamžik. Výhodou dvoupaprskového systému je, že eliminuje nestabilitu systému a fluktuace intenzity primárního záření. Nevýhodou jsou především ztráty záření primárního zdroje. Měření je vyhodnoceno porovnáním intenzit záření měrného (I) a srovnávacího (I_0) paprsku [12].

2.2.3 Interference

Interference představují rušivé vlivy, díky kterým dochází k systematickým odchylkám míry signálu analytu obsaženého ve vzorku od míry, která byla změřena pro roztok o stejné koncentraci stanovovaného prvku ve stejném rozpouštědle, ale bez přítomnosti doprovodných složek. Doprovodnou složkou označujeme rušivý prvek (interferent), vyvolávající interferenci [13].

Spektrální interference

Spektrální rušivé vlivy má za následek rušivá absorpce v úzkém spektrálním intervalu čáry analytu. Tato absorpce je způsobena rozptylem záření, překryvem čar, nebo molekulární absorpcí. Dalším rušivým vlivem je absorpce pozadí, která způsobuje kladnou chybu. Tato chyba bývá významná především při měření nízkých absorbancí, u vzorků s komplikovanou matricí a u vzorků s vysokým obsahem solí. K získání správných výsledků je nutné od celkové absorpce odečíst absorpenci pozadí (korekce pozadí) [13].

Nespektrální interference

Nespektrální rušivé vlivy lze dělit na interference v kondenzované a v plynné fázi. Interference v kondenzované fázi zahrnují rušivé vlivy transportu a vlivy vypařování kondenzované fáze [13].

U interferencí transportu dochází ke změnám v rychlosti nasávání roztoku a změnám účinnosti jeho zmlžování. Transport roztoku je ovlivněn viskozitou, obsahem solí a povrchovým napětím. Velkou úlohu zde hraje tenze par rozpouštědla a účinnost desolvatace. Tento vliv lze eliminovat shodným složením srovnávacích roztoků nebo metodou přidavků. Rušivé vlivy vypařování se uplatňují disperzí analytu v rušící složce s odlišnou těkavostí, vznikem méně těkavé sloučeniny nebo vznikem těkavějších sloučenin než je analyt [13].

2.3 Stanovení prvků ve dřevě stromů

V nedávno publikovaném článku [18] se pojednává o provedeném výzkumu v České republice, přesněji v okolí města Neratovice, kde se nachází chemická továrna Spolana. Kvůli zastaralým technologiím pro výrobu chloru, došlo ke značné kontaminaci okolí organickými sloučeninami rtuti. Tato kontaminace byla zaznamenána v letokruzích borovic lesních, ve kterých koncentrace rtuti vzrostla se spuštěním provozu této továrny od roku 1941. Díky modernizaci výrobní technologie v roce 1975 koncentrace rtuti klesla.

Jedna z dalších studií [19] se zabývala distribucí vápníku a stroncia v letokruzích sibiřských smrků a jedlí a jejich závislostí na buněčné struktuře dřeva. Bylo zjištěno, že koncentrace vápníku vždy klesá od jarního (světlého) dřeva po letní (tmavší) dřevo, zatímco stroncium vykazuje opačný trend. Dalším poznatkem byl lineární vztah mezi poměrem koncentrace stroncia a vápníku a hustotou letokruhů pro oba druhy dřevin. Koncentrace stroncia a vápníku mají negativní korelaci s tloušťkou buněčných stěn.

V mnoha dendrochemických studiích byly v kmenech stromů zaznamenány gradienty distribuce živin. Studie živin [20] v kmeni 18 let starého modřínu opadavého a modřínu amerického umožnila vytvoření distribučních schémat pro fosfor, draslík, vápník, hořčík, mangan a zinek. Nejvyšší koncentrace všech živin byly pozorovány v kůře stromu. V cévních svazcích dřeva (xylemu) byla koncentrace mobilních živin (fosfor a draslík) nejvyšší ve vnější části, zatímco koncentrace nemobilních nebo středně mobilních živin (vápník, hořčík a mangan) byla ve vnější zóně xylemu nejnižší.

Další studie [21], která byla provedena, se týkala neznečištěné části bukového ekosystému v Národním parku Mavrovo v Makedonii. Bylo analyzováno 13 prvků v letokruzích buku lesního. U většiny prvků byly vyšší koncentrace zaznamenány ve vnějším kruhu a nižší ve střední části dřeva. Vzorky dřeva jednotlivých stromů byly porovnány za účelem nalezení individuálních reakcí na změny životního prostředí.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité přístroje a vybavení

- atomový absorpční spektrometr GBC 933 AA s plamenovou atomizací (GBC Scientific Equipment, Austrálie)
- výbojky s dutou katodou (Varian Techtron, Austrálie) pro stanovení prvků: Fe, Cu, Zn, Mn, Al, Sr, Ba, Ca, Mg, Na, K (konkrétní použité parametry pro uvedené prvky jsou uvedeny v Tab. 3.1)
- analytické váhy 2004 MP (Sartorius, Česká republika)
- zařízení pro mikrovlnný rozklad MDS-2000 (CEM Corporation, USA) v teflonových nádobkách Lined Digestion Vessels

Tab. 3.1: Použité parametry AAS při měření

Prvek	vlnová délka [nm]	šířka spektr. intervalu [nm]	napájecí proud [mA]
Fe	248,3	0,2	5,0
Cu	324,7	0,5	4,0
Zn	213,9	0,5	5,0
Mn	279,5	0,2	5,0
Al	396,2	0,5	10,0
Sr	460,7	0,2	10,0
Ba	553,6	0,5	15,0
Ca	422,7	0,5	10,0
Mg	285,2	0,5	4,0
Na	589,0	0,5	5,0
K	766,5	1,0	5,0

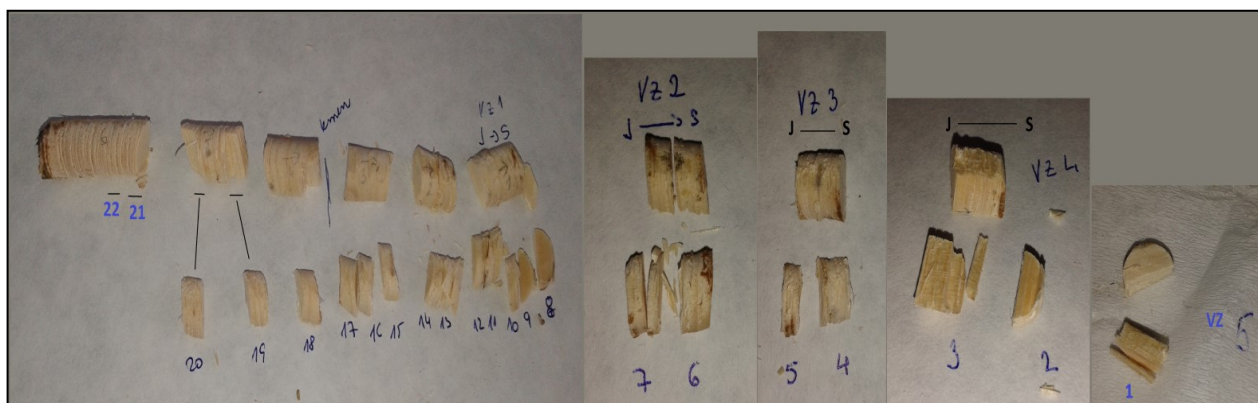
3.2 Použité chemikálie

- standardní roztoky Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Sr^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} a Ba^{2+} iontů o deklarované koncentraci 1000 mg L^{-1} (vázané na dusičnany) v kyselině dusičné o koncentraci $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ čistoty CertiPUR® (Merck, Německo)

- standardní roztok Ca^{2+} iontů o deklarované koncentraci $1\,000\text{ mg L}^{-1}$ (vázán na uhličitan) v 2 % kyselině dusičné, čistota ASTASOL® (Analytika, Česká republika)
- HNO_3 , roztok 65 %, p. a. (Merck, Německo)
- CsNO_3 , pevný, p. a. (Merck, Německo)
- KCl , pevný, p. a. (Lachner, Česká republika)
- La_2O_3 , pevný, p. a. (Lachner, Česká republika)
- 8-hydroxychinolin, pevný, p. a. (Lachner, Česká republika)

3.3 Analyzované vzorky

Dodané vzorky kmene smrku (tvar válce o průměru 1,0 cm a celkové délce 10,0 cm) analyzované v této bakalářské práci, byly odebrány z kmene pocházejícího z opuštěného lomu u vrcholu Betaň (651 m) ležící severozápadně od obce Malenice na Strakonicku. Tato lokalita byla vybrána z důvodu známého chemického složení podložní horniny, která se vyznačuje nadprůměrným obsahem draslíku a rovněž vysokým obsahem barya [22]. Jednotlivé analyzované segmenty (označeny čísly 1-22) jsou patrné na Obr. 3.1. Vzhledem k poměrně nízkému průměru kmene v místě vzorkování (10,0 cm) reprezentuje odebraný vzorek celý průřez kmene stromu (od jednoho okraje k druhému). Profil vzorkované části tedy prochází skrz naskrz kmenem stromu. Střed kmenu je patrně blíže severní straně (č. 1) než jižní (č. 22).



Obr. 3.1: Analyzované segmenty smrkového dřeva

3.4 Pracovní postup

Všechny stanovované prvky byly měřeny metodou atomové absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací. Pomocí připravených kalibračních roztoků byly experimentálně nalezeny optimální podmínky (výška paprsku nad hranou hořáku, průtoková rychlost acetylenu) a zjištěny základní charakteristiky pro stanovení jednotlivých prvků. Optimalizované metody stanovení vybraných prvků byly následně využity při analýze reálných vzorků kmene smrku.

3.4.1 Příprava vzorků k analýze

Vzorky kmene smrku z uschlého stromu byly rozděleny celkem na 22 částí. Tyto části byly zváženy na analytických vahách s přesností na 0,1 mg a následně vloženy do označených rozkladných nádobek, do kterých bylo přidáno 7,0 mL 65% kyseliny dusičné. Následně byly vzorky rozloženy v zařízení pro mikrovlnný rozklad MDS-2000. Proces rozkladu je uveden v Tab. 3.2. Rozložené vzorky byly kvantitativně převedeny do 25mL odměrných baněk a doplněny po rysku deionizovanou vodou a promíchány. Vzorky pro stanovení hořčíku, sodíku, draslíku, vápníku a barya byly před analýzou naředěny 10×. Ředění probíhalo tak, že byl vždy odebrán 1,0 mL vzorku a doplněn 9,0 mL deionizovanou vodou do připravených zkumavek.

Tab. 3.2: Fáze mikrovlnného rozkladu

fáze	čas [min]	tlak [psi]
I.	15	30
II.	15	60
III.	15	90
IV.	15	120

3.4.2 Příprava kalibračních roztoků

Pro každý prvek byla připravena sada kalibračních roztoků tak, že vypočítané množství (objem) zásobního standardního roztoku bylo pipetováno do 100mL odměrné baňky a doplněno po rysku stabilizačním roztokem (0,235% HNO₃). Stabilizační roztok

byl připraven pipetováním 5,0 mL kyseliny dusičné do připravené plastové nádoby, která byla následně doplněna na objem 1 000 mL deionizovanou vodou. Koncentrace jednotlivých kalibračních roztoků jsou uvedeny v Tab. 3.3. U roztoků vápníku, draslíku, sodíku, hořčíku a barya se příprava kalibračních roztoků lišila. K objemu 10 mL roztoku vzorku byla přidána vhodná reakční činidla z důvodu potlačení chemických a ionizačních interferencí.

Tab. 3.3: Koncentrace kalibračních roztoků

prvek	koncentrace roztoku [mg L ⁻¹]					
	1	2	3	4	5	6
Fe	0,50	1,00	2,50	5,00	10,00	25,00
Cu	0,25	0,50	1,00	2,50	5,00	10,00
Zn	0,10	0,25	0,50	1,00	2,50	5,00
Mn	0,25	0,50	1,00	2,50	5,00	10,00
Al	5,00	10,00	25,00	50,00	100,00	250,00
Sr	0,50	1,00	2,50	5,00	10,00	25,00
Ba	1,00	2,50	5,00	10,00	25,00	50,00
Ca	1,00	2,50	5,00	10,00	25,00	50,00
Mg	0,025	0,05	0,10	0,25	0,50	1,00
Na	0,10	0,25	0,50	1,00	2,50	5,00
K	0,10	0,25	0,50	1,00	2,50	5,00

Pro stanovení sodíku a draslíku bylo k 10 mL kalibračního roztoku / vzorku přidáno 0,2 mL přidavného roztoku A – ten byl připraven rozpuštěním 0,735 g dusičnanu cesného v deionizované vodě v 10mL odměrné baňce. Pro stanovení hořčíku bylo k 10 mL kalibračního roztoku / vzorku přidáváno 0,2 mL přidavného roztoku A a 0,2 mL přidavného roztoku B. Roztok B byl připraven rozpuštěním 0,24 g oxidu lanthanitého a 1,02 g 8-hydroxychinolinu ve zředěné kyselině chlorovodíkové (1:1) v 10mL odměrné baňce. K roztokům vápníku bylo přidáváno 0,4 mL pomocného roztoku chloridu draselného. Roztok chloridu draselného byl připraven rozpuštěním 18,8 g pevného chloridu draselného ve 200,0 mL deionizované vody. K roztokům barya bylo přidáváno 0,5 mL ionizačního pufr. Tento pufr byl připraven rozpuštěním 10,0 g pevného chloridu draselného v 100,0 mL deionizované vody.

3.5 Statistické zpracování výsledků

Výsledky měření je nutné zpracovat vhodným statistickým postupem. V rámci této práce bylo každé měření prováděno třikrát, aby byla zajištěna dostatečná přesnost měření. Po seřazení naměřených hodnot podle velikosti byl použit jako odhad střední hodnoty medián ($n < 7$). Při větším počtu měření ($n > 7$) se namísto mediánu používá aritmetický průměr, který se vypočítá ze vzorce:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

K odhadu směrodatné odchylky pro malý počet měření byl využit vztah:

$$s = k_n \cdot R$$

kde k_n je tabelovaný koeficient pro daný počet měření a R představuje rozpětí výsledků, což je rozdíl mezi největší a nejmenší hodnotou měření.

Na základě získané směrodatné odchylky lze vypočítat relativní směrodatnou odchylku, která je dána podílem směrodatné odchylky a mediánu naměřených hodnot.

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}}$$

Interval spolehlivosti (mez opakovatelnosti) udává, že skutečná hodnota leží s určitou pravděpodobností uvnitř stanoveného intervalu [23].

$$L_{1,2} = K_n \cdot R$$

K_n představuje tabelovaný koeficient pro daný počet měření.

Mez detekce (LOD) je nejnižší detekovatelná koncentrace látky, pro kterou je signál statisticky odlišný od šumu. Pro výpočet meze detekce byl zvolen roztok o vhodné koncentraci a následně bylo provedeno desetkrát měření v krátkém časovém intervalu. Mez detekce byla vypočtena jako trojnásobek směrodatné odchylky z těchto deseti měření.

Mez stanovitelnosti (LOQ) je nejmenší koncentrace látky, kterou lze ještě stanovit s určitou spolehlivostí. Mez stanovitelnosti byla vypočtena jako desetinásobek směrodatné odchylky ze stejných výsledků jako pro mez detekce.

Opakovatelnost byla vyjádřena jako relativní směrodatná odchylka z výsledků desetkrát opakovaného měření v krátkém časovém intervalu.

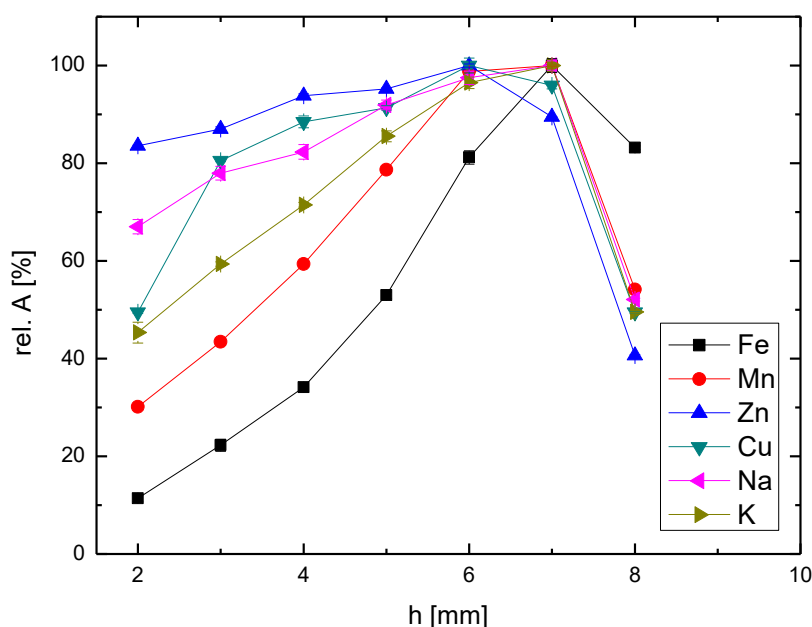
4 VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUZE

4.1 Optimalizace experimentálních parametrů

V této části práce byla pozornost věnována optimalizaci experimentálních parametrů pro vybrané prvky. Optimalizována byla výška paprsku nad hranou hořáku a průtoková rychlost acetylenu v závislosti na typu použitého oxidovadla.

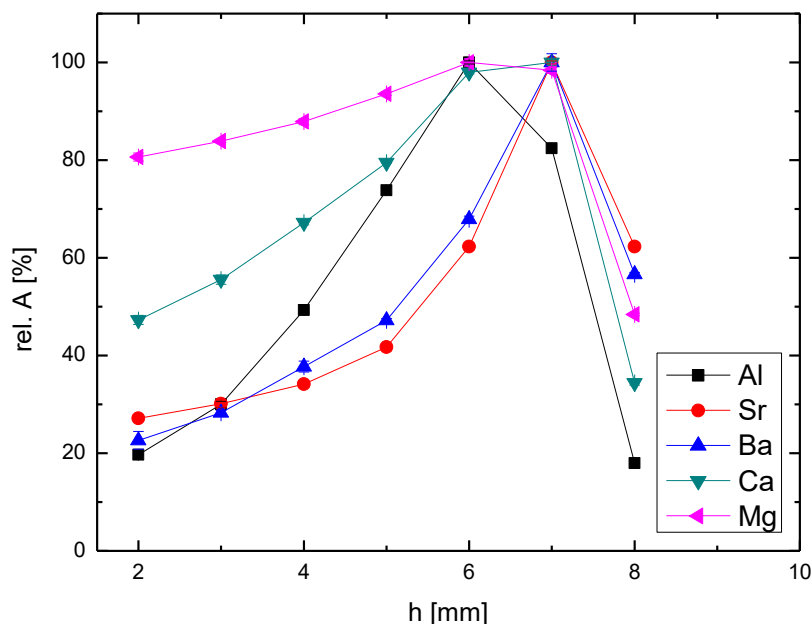
4.1.1 Výška paprsku

Pomocí zvolených roztoků o vhodné koncentraci pro tuto optimalizaci (viz Tab. 4.1), byla změřena závislost absorpčního signálu na výšce paprsku nad hranou hořáku od 2,0 do 8,0 mm. Výška, při které byla naměřena nejvyšší absorbance, byla použita pro vlastní měření. Díky tomuto kroku byla dosažena optimální citlivost pro stanovení. Výsledky všech optimalizací jsou uvedeny na Obr. 4.1 a 4.2. Optimální hodnoty výšky paprsku pro jednotlivé prvky, které jsou zobrazeny na Obr. 4.1 a 4.2, jsou uvedeny v Tab. 4.1.



Obr. 4.1: Závislost relativní absorbance na výšce paprsku nad hranou hořáku: acetylen-vzduch

Z uvedeného grafu je patrné, že u většiny prvků je nejvyššího signálu dosaženo při nastavení výšky paprsku na hodnotu 7,0.



Obr. 4.2: Závislost relativní absorpance na výšce paprsku nad hranou hořáku: acetylen-oxid dusný

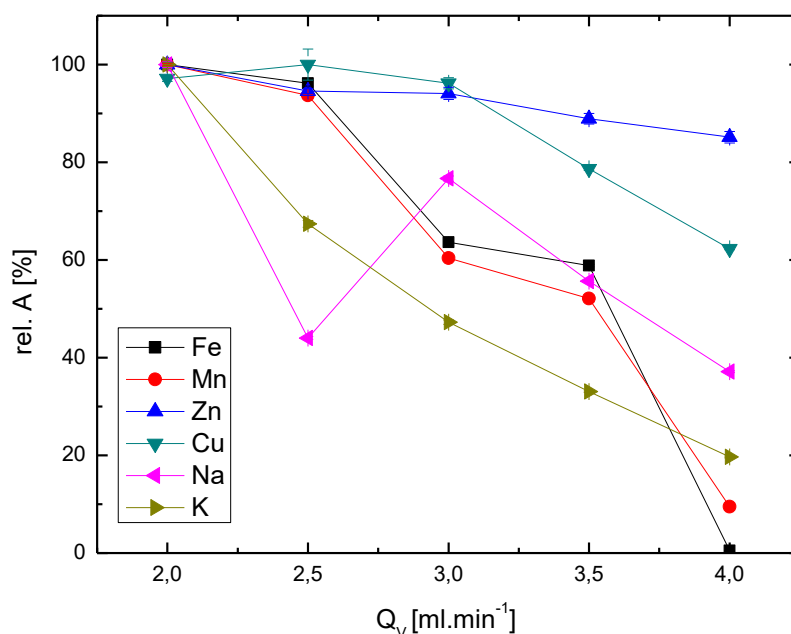
Z uvedeného grafu je patrné, že u většiny prvků je nejvyššího signálu dosaženo při nastavení výšky paprsku na hodnotu stejnou, jako v předchozím případě, tedy 7,0.

Tab. 4.1: Koncentrace roztoků využitých pro optimalizaci a příslušná optimální výška paprsku

prvek	Fe	Mn	Zn	Cu	Al	Sr	Ba	Na	K	Ca	Mg
koncentrace roztoku [mg L ⁻¹]	2,5	2,5	1,0	2,5	50	2,5	25	1,0	0,5	2,5	0,25
optimální výška paprsku [mm]	7	7	6	6	6	7	7	7	7	7	6

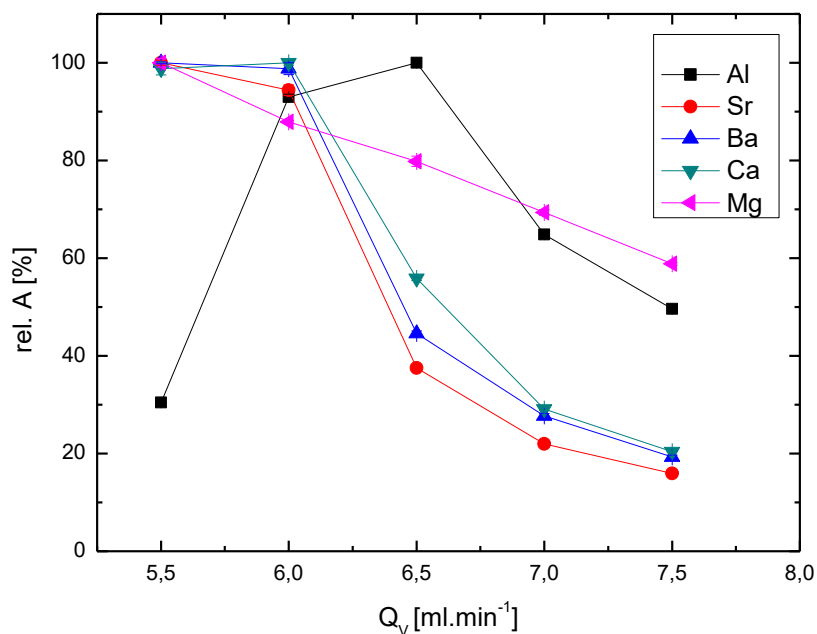
4.1.2 Průtoková rychlost acetylenu

Po nastavení vhodné výšky paprsku byly použity zvolené roztoky o vhodné koncentraci pro optimalizaci průtokové rychlosti (viz Tab. 4.2). Byla změřena závislost absorpčního signálu na průtokové rychlosti paliva. Průtok, při kterém byla naměřena nejvyšší absorbance, byl následně použit pro vlastní měření. Složení plamene (palivo-oxidovadlo) pro toto měření se u jednotlivých roztoků prvků lišilo. Pro železo, mangan, zinek, měď, sodík a draslík byl použit acetylen-vzduch a pro hliník, stroncium, baryum, vápník a hořčík byl použit acetylen-oxid dusný. Výsledky všech optimalizací jsou uvedeny na Obr. 4.3 a 4.4. Optimální hodnoty průtokové rychlosti pro jednotlivé prvky, které jsou zobrazeny na Obr. 4.3 a 4.4, jsou uvedeny v Tab. 4.2.



Obr. 4.3: Závislost relativní absorbance na průtokové rychlosti paliva: acetylen-vzduch

Z uvedeného grafu je patrné, že u většiny prvků je nejvyššího signálu dosaženo při nastavení průtokové rychlosti na hodnotu 2,0.



Obr. 4.4: Závislost relativní absorbance na průtokové rychlosti paliva: acetylen-oxid dusný

Z uvedeného grafu je patrné, že u většiny prvků je nejvyššího signálu dosaženo při nastavení průtokové rychlosti na hodnotu 5,5.

Tab. 4.2: Koncentrace roztoků využitých pro optimalizaci a příslušná optimální průtoková rychlost acetylenu

prvek	Fe	Mn	Zn	Cu	Al	Sr	Ba	Na	K	Ca	Mg
koncentrace roztoku [mg L ⁻¹]	2,5	2,5	1,0	2,5	50	2,5	25	1,0	0,5	2,5	0,25
optimální průtok acetylenu [mL min ⁻¹]	2	2	2	2,5	6,5	5,5	5,5	2	2	6	5,5

4.2 Kalibrační závislosti

Po nastavení optimální výšky paprsku nad hranou hořáku a následné optimalizaci průtokové rychlosti acetylenu, byly proměřeny kalibrační roztoky jednotlivých prvků. Koncentrace těchto roztoků jsou uvedeny v Tab. 3.3. Ze získaných hodnot absorbancí byly sestrojeny grafy závislosti absorpance na koncentraci příslušného prvku.

4.2.1 Stanovení v plameni acetylen-vzduch

Standardní roztoky železa byly proměřeny v rozmezí koncentrací $0,5 - 25,0 \text{ mg L}^{-1}$. K těmto roztokům nebylo přidáno žádné reakční činidlo. Ze získaných hodnot absorbancí byla sestrojena kalibrační závislost.

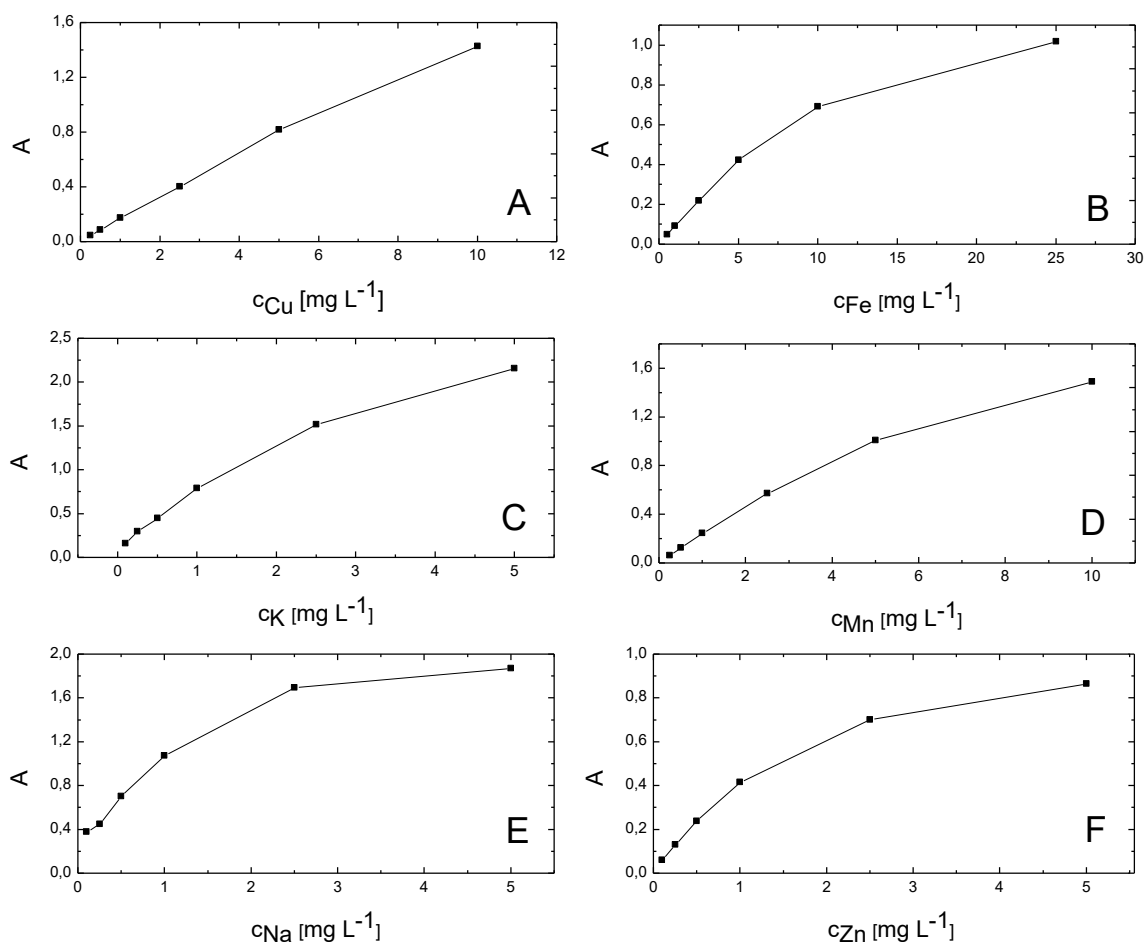
Standardní roztoky manganu byly proměřeny v rozmezí koncentrací $0,25 - 10,0 \text{ mg L}^{-1}$. K těmto roztokům nebylo přidáno žádné reakční činidlo. Ze získaných hodnot absorbancí byla sestrojena kalibrační závislost.

Standardní roztoky zinku byly proměřeny v rozmezí koncentrací $0,1 - 5,0 \text{ mg L}^{-1}$. K těmto roztokům nebylo přidáno žádné reakční činidlo. Ze získaných hodnot absorbancí byla sestrojena kalibrační závislost.

Standardní roztoky mědi byly proměřeny v rozmezí koncentrací $0,25 - 10,0 \text{ mg L}^{-1}$. K těmto roztokům nebylo přidáno žádné reakční činidlo. Ze získaných hodnot absorbancí byla sestrojena kalibrační závislost.

Standardní roztoky sodíku a draslíku byly proměřeny v rozmezí koncentrací $0,1 - 5,0 \text{ mg L}^{-1}$. K těmto roztokům bylo přidáno $0,2 \text{ ml}$ přidavného roztoku A z důvodů potlačení interferencí sodíku a draslíku. Celková příprava těchto roztoků je uvedena v Kap. 3.4.2. Ze získaných hodnot absorbancí byla sestrojena kalibrační závislost.

Všechny výše uvedené grafy kalibračních závislostí prvků, stanovovaných v plameni acetylen-vzduch, jsou shrnuty na Obr. 4.5.



Obr. 4.5: Kalibrační závislosti pro prvky stanovené v plameni acetylen-vzduch
(A – kalibrační křivka mědi, B – kalibrační křivka železa, C – kalibrační křivka draslíku,
D – kalibrační křivka manganu, E – kalibrační křivka sodíku, F – kalibrační křivka zinku)

4.2.2 Stanovení v plameni acetylen-oxid dusný

Standardní roztoky hliníku byly proměřeny v rozmezí koncentrací $5,0 - 250,0 \text{ mg L}^{-1}$. K těmto roztokům nebylo přidáno žádné reakční činidlo. Ze získaných hodnot absorbancí byla sestrojena kalibrační závislost.

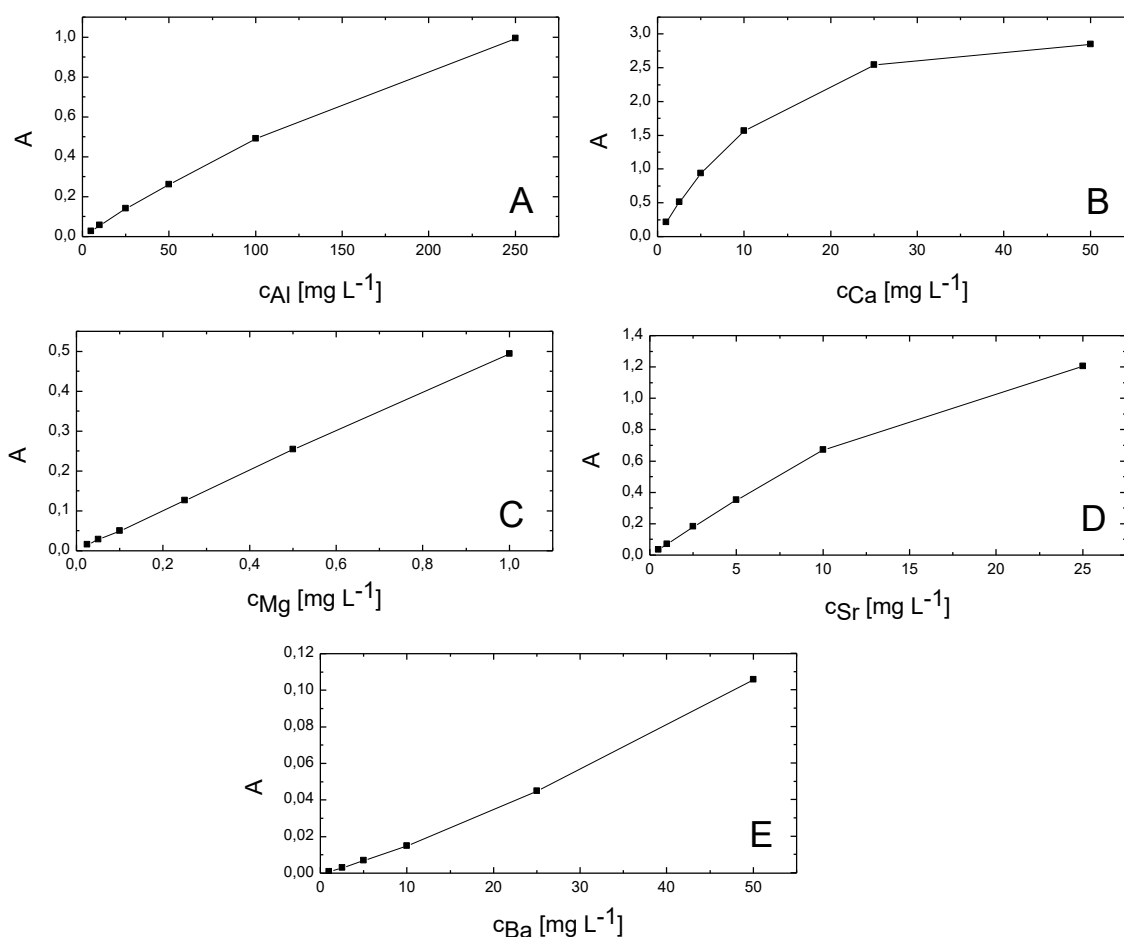
Standardní roztoky stroncia byly proměřeny v rozmezí koncentrací $0,5 - 25,0 \text{ mg L}^{-1}$. K těmto roztokům nebylo přidáno žádné reakční činidlo. Ze získaných hodnot absorbancí byla sestrojena kalibrační závislost.

Standardní roztoky vápníku byly proměřeny v rozmezí koncentrací $1,0 - 50,0 \text{ mg L}^{-1}$. K těmto roztokům bylo přidáno $0,4 \text{ ml}$ pomocného roztoku chloridu sodného z důvodů potlačení interference vápníku. Celková příprava těchto roztoků je uvedena v Kap. 3.4.2. Ze získaných hodnot absorbancí byla sestrojena kalibrační závislost.

Standardní roztoky hořčíku byly proměřeny v rozmezí koncentrací $0,025 - 1,0 \text{ mg L}^{-1}$. K těmto roztokům bylo přidáno $0,2 \text{ ml}$ přidavného roztoku A a $0,2 \text{ ml}$ přidavného roztoku B z důvodů potlačení interference hořčíku. Celková příprava těchto roztoků je uvedena v Kap. 3.4.2. Ze získaných hodnot absorbancí byla sestrojena kalibrační závislost.

Standardní roztoky barya byly proměřeny v rozmezí koncentrací $1,0 - 50,0 \text{ mg L}^{-1}$. K těmto roztokům bylo přidáno $0,5 \text{ ml}$ ionizačního pufru z důvodů potlačení interference barya. Celková příprava těchto roztoků je uvedena v Kap. 3.4.2. Ze získaných hodnot absorbancí byla sestrojena kalibrační závislost.

Všechny výše uvedené grafy kalibračních závislostí prvků, stanovovaných v plameni acetylen-oxid dusný, jsou shrnuty na Obr. 4.6.



Obr. 4.6: Kalibrační závislosti pro prvky stanovované v plameni acetylen-oxid dusný
(A – kalibrační křivka hliníku, B – kalibrační křivka vápníku, C – kalibrační křivka hořčíku,
D – kalibrační křivka stroncia, E – kalibrační křivka barya)

4.3 Zjištění základních charakteristik

Po optimalizaci výšky paprsku nad hranou hořáku, průtokové rychlosti acetylenu a sestavení kalibračních závislostí, byly zjištěny základní charakteristiky stanovení. Tyto charakteristiky, pro jednotlivé prvky, jsou uvedeny v Tab. 4.3 a 4.4.

Pro každý prvek byl zvolen kalibrační roztok o vhodné koncentraci, který byl desetkrát proměřen, a ze získaných hodnot byla vypočtena mez detekce, mez stanovitelnosti a opakovatelnost. Použité koncentrace kalibračních roztoků jsou uvedeny pod tabulkami.

Na základě kalibračních závislostí, které byly vyneseny do grafu, byl stanoven lineární dynamický rozsah, pracovní rozsah, citlivost a korelační koeficient.

Při použití plamene acetylen-vzduch (Tab. 4.3) je patrné, že nejhorší meze detekce a meze stanovitelnosti bylo dosaženo při stanovení železa. Naopak nejvyšší citlivosti stanovení bylo dosaženo u draslíku. U stanovení železa dosáhl lineární dynamický rozsah nejvyšší hodnoty. Při použití plamene acetylen-oxid dusný (Tab. 4.4) bylo nejhorší meze detekce a meze stanovitelnosti dosaženo při stanovení stroncia. Naopak nejvyšší citlivosti stanovení bylo dosaženo u hořčíku. U stanovení hliníku dosáhl lineární dynamický rozsah nejvyšší hodnoty.

Tab. 4.3: Základní charakteristiky stanovovaných prvků

Charakteristika	Fe	Mn	Zn	Cu	Na	K
Mez detekce, 3σ [mg L ⁻¹]	0,044 ^a	0,015 ^a	0,004 ^b	0,022 ^c	0,026 ^c	0,025 ^c
Mez stanovitelnosti, 10σ [mg L ⁻¹]	0,147 ^a	0,050 ^a	0,012 ^b	0,075 ^c	0,087 ^c	0,082 ^c
Citlivost [L mg ⁻¹]	0,0883	0,2098	0,4441	0,1724	0,8129	0,8626
Opakovatelnost [%]	0,69 ^d	0,17 ^d	0,57 ^e	1,71 ^d	0,71 ^e	2,59 ^a
Lineární dynamický rozsah do [mg L ⁻¹]	10,0	5,0	1,0	5,0	2,5	1,0
Korelační koeficient	0,9985	0,9914	0,9896	0,9984	0,8169	0,9631
Pracovní rozsah do [mg L ⁻¹]	25,0	10,0	5,0	10,0	5,0	5,0

^a pro 0,5 mg L⁻¹, ^b pro 0,1 mg L⁻¹, ^c pro 0,25 mg L⁻¹, ^d pro 2,5 mg L⁻¹, ^e pro 1,0 mg L⁻¹

Tab. 4.4: Základní charakteristiky stanovovaných prvků (pokračování)

Charakteristika	Al	Sr	Ba	Ca	Mg
Mez detekce, 3σ [mg L ⁻¹]	0,806 ^a	3,403 ^b	0,407 ^a	0,037 ^c	0,006 ^d
Mez stanovitelnosti, 10σ [mg L ⁻¹]	2,687 ^a	11,34 ^b	1,355 ^a	0,124 ^c	0,020 ^d
Citlivost [L mg ⁻¹]	0,0051	0,0881	0,0035	0,1414	0,5060
Opakovatelnost [%]	0,61 ^e	0,54 ^f	0,93 ^g	0,89 ^f	1,05 ^h
Lineární dynamický rozsah do [mg L ⁻¹]	100,0	5,0	50,0	10,0	1,0
Korelační koeficient	0,9980	0,9989	0,9942	0,9948	0,9995
Pracovní rozsah do [mg L ⁻¹]	250,0	25,0	50,0	50,0	1,0

^a pro 5,0 mg L⁻¹, ^b pro 0,5 mg L⁻¹, ^c pro 1,0 mg L⁻¹, ^d pro 0,05 mg L⁻¹, ^e pro 50,0 mg L⁻¹,
^f pro 2,5 mg L⁻¹, ^g pro 25 mg L⁻¹, ^h pro 0,25 mg L⁻¹

4.4 Analýza reálných vzorků

V závěrečné části práce byla pozornost věnována analýze reálných vzorků kmene smrku, při které byly uplatněny dříve zjištěné optimální podmínky pro stanovení vybraných prvků. Tyto vzorky byly připraveny rozložením dřeva v mikrovlnném rozkladném zařízení za přítomnosti kyseliny dusičné (viz Kap. 3.4.1). Z důvodu potlačení interferencí byly při stanovení vybraných prvků (sodík, draslík, hořčík, vápník, baryum) přidány k analyzovaným vzorkům vhodná reakční činidla (viz Kap. 3.4.2). Celkem bylo analyzováno 22 vzorků dřeva rozdílného stáří získaných z jednorázově odebraného vzorku kmene smrku. Koncentrace prvků v mg L⁻¹ ve vzorcích byla vyhodnocena přístrojem a následně přepočítána na navážku původního vzorku na $\mu\text{g g}^{-1}$. Výsledné hodnoty pro jednotlivé prvky ve vzorcích jsou uvedeny níže v Tab. 4.5 a 4.6. Pro vyloučení možné kontaminace z činidel použitých pro rozklad vzorků i z činidel použitých pro přípravu přidavných roztoků byly s každou sérií rozkladu a pro všechny měřené prvky analyzovány též slepé roztoky (blanky). Naměřené koncentrace stanovovaných prvků ve slepých vzorcích byly ve všech případech pod limitem stanovitelnosti dané metody.

Tab. 4.5: Přepočítané koncentrace vybraných analytů ve vzorcích dřeva

Vzorek	Koncentrace analytu [$\mu\text{g g}^{-1}$]					
	Fe	Mn	Zn	Cu	Na	K
1	$117 \pm 1,8$	$38,8 \pm 0,1$	$29,7 \pm 0,5$	$9,10 \pm 1,0$	$41,1 \pm 1,5$	$52,5 \pm 0,4$
2	$135 \pm 5,0$	$42,5 \pm 0,1$	$27,5 \pm 0,5$	$12,5 \pm 0,6$	$40,0 \pm 0,3$	$60,0 \pm 0,1$
3	$122 \pm 1,2$	$43,1 \pm 0,2$	$24,9 \pm 0,0$	$13,6 \pm 0,3$	$34,0 \pm 0,2$	$49,9 \pm 0,4$
4	$79,7 \pm 1,3$	$45,2 \pm 0,1$	$28,0 \pm 0,1$	$15,1 \pm 0,2$	$30,2 \pm 0,3$	$38,8 \pm 0,1$
5	$306 \pm 4,3$	$51,5 \pm 0,2$	$37,2 \pm 0,7$	$22,9 \pm 0,9$	$40,1 \pm 0,2$	$68,7 \pm 0,5$
6	$260 \pm 3,3$	$47,3 \pm 0,1$	$22,2 \pm 0,2$	$14,8 \pm 0,4$	$20,7 \pm 0,1$	$39,9 \pm 0,2$
7	$160 \pm 2,3$	$41,7 \pm 0,1$	$27,2 \pm 0,7$	$19,9 \pm 0,2$	$27,2 \pm 0,2$	$41,7 \pm 0,2$
8	$439 \pm 4,5$	$40,9 \pm 0,5$	$44,3 \pm 0,4$	$37,5 \pm 0,8$	$40,9 \pm 0,1$	$57,9 \pm 0,3$
9	$73,0 \pm 3,6$	$30,7 \pm 0,3$	$49,9 \pm 0,5$	$42,3 \pm 2,0$	$61,5 \pm 0,2$	$84,5 \pm 0,0$
10	$80,2 \pm 2,6$	$34,9 \pm 0,7$	$41,8 \pm 0,5$	$41,8 \pm 2,0$	$45,3 \pm 0,3$	$55,8 \pm 0,6$
11	$115 \pm 1,0$	$37,3 \pm 0,3$	$40,4 \pm 0,7$	$40,4 \pm 0,4$	$40,4 \pm 0,3$	$49,7 \pm 0,5$
12	$80,1 \pm 1,2$	$41,6 \pm 0,3$	$41,6 \pm 0,9$	$38,6 \pm 0,9$	$47,5 \pm 0,2$	$59,4 \pm 0,5$
13	$49,8 \pm 4,2$	$30,4 \pm 0,0$	$38,7 \pm 1,0$	$36,0 \pm 0,2$	$38,7 \pm 0,3$	$55,3 \pm 0,6$
14	$49,9 \pm 1,1$	$34,0 \pm 0,5$	$27,2 \pm 0,5$	$31,7 \pm 1,6$	$31,7 \pm 0,2$	$47,6 \pm 0,6$
15	$79,0 \pm 1,4$	$39,5 \pm 0,8$	$39,5 \pm 0,9$	$37,0 \pm 1,4$	$175 \pm 0,2$	$217 \pm 1,1$
16	$70,3 \pm 1,6$	$39,6 \pm 0,3$	$35,2 \pm 1,6$	$33,0 \pm 1,7$	$37,4 \pm 0,4$	$68,1 \pm 0,8$
17	$47,9 \pm 0,6$	$43,9 \pm 0,1$	$33,9 \pm 0,4$	$29,9 \pm 1,7$	$25,9 \pm 0,5$	$47,9 \pm 0,3$
18	$43,1 \pm 2,3$	$44,8 \pm 0,1$	$34,5 \pm 0,9$	$27,6 \pm 0,8$	$25,9 \pm 0,4$	$46,5 \pm 0,1$
19	$61,6 \pm 2,8$	$35,7 \pm 0,2$	$37,7 \pm 0,5$	$33,8 \pm 0,8$	$39,7 \pm 0,2$	$53,6 \pm 0,1$
20	$69,2 \pm 1,3$	$37,0 \pm 0,2$	$30,6 \pm 0,2$	$25,7 \pm 1,1$	$30,6 \pm 0,3$	$40,2 \pm 1,4$
21	$55,3 \pm 2,1$	$31,2 \pm 0,4$	$26,9 \pm 0,2$	$22,7 \pm 1,0$	$66,6 \pm 0,2$	$46,8 \pm 0,8$
22	$82,0 \pm 1,3$	$29,1 \pm 0,2$	$50,2 \pm 0,5$	$42,3 \pm 0,8$	$52,9 \pm 0,9$	$101 \pm 1,3$

Z tabulky 4.5 a 4.6 je patrné, že nejvyšší koncentrace dosahuje ve vzorcích kmene smrku vápník. V porovnání s hořčíkem dosahuje téměř řádových rozdílů. Naopak nejnižší koncentrace je patrná u stroncia. Přibližně stejné hodnoty koncentrací jsou u manganu a zinku. Velké rozdíly koncentrací v jednotlivých vzorcích jsou patrné zejména u hliníku.

Vzhledem k tomu, že odebraný vzorek pochází ze stromu, v jehož místě růstu je podložní hornina bohatá na baryum a draslík, lze usoudit, že by měla být koncentrace těchto prvků ve vzorcích vysoká. Avšak v tomto případě je koncentrace draslíku nízká a koncentrace barya dokonce pod mezí detekce.

Tab. 4.6: Přepočítané koncentrace vybraných analytů ve vzorcích dřeva (pokračování)

Vzorek	Koncentrace analytu [$\mu\text{g g}^{-1}$]				
	Al	Sr	Ba	Ca	Mg
1	$38,8 \pm 2,6$	$13,7 \pm 1,1$	<LOD	$909 \pm 7,3$	$107 \pm 0,7$
2	$103 \pm 0,7$	$15,0 \pm 0,4$	<LOD	938 ± 24	$92,5 \pm 0,2$
3	$88,4 \pm 10$	$13,6 \pm 1,2$	<LOD	921 ± 10	$77,1 \pm 0,3$
4	$96,9 \pm 2,1$	$12,9 \pm 0,3$	<LOD	$924 \pm 4,6$	$68,9 \pm 0,5$
5	$212 \pm 5,0$	$17,2 \pm 0,8$	<LOD	1064 ± 13	$100 \pm 0,8$
6	$135 \pm 6,0$	$10,4 \pm 0,7$	<LOD	1049 ± 20	$91,7 \pm 1,0$
7	$160 \pm 7,9$	$12,7 \pm 0,3$	<LOD	$914 \pm 0,5$	$92,4 \pm 2,1$
8	$330 \pm 6,3$	$23,8 \pm 1,6$	<LOD	1032 ± 15	$106 \pm 1,3$
9	$15,4 \pm 0,7$	$26,9 \pm 1,6$	<LOD	$837 \pm 4,3$	$76,8 \pm 1,0$
10	$59,3 \pm 11$	$20,9 \pm 2,0$	<LOD	$931 \pm 9,4$	$83,7 \pm 0,2$
11	$99,5 \pm 5,8$	$21,8 \pm 0,3$	<LOD	$1125 \pm 9,6$	$103 \pm 0,4$
12	134 ± 18	$23,7 \pm 0,8$	<LOD	$1173 \pm 5,9$	$95,0 \pm 0,6$
13	$149 \pm 3,2$	$11,1 \pm 0,1$	<LOD	$1104 \pm 9,7$	$91,3 \pm 1,1$
14	147 ± 17	$9,10 \pm 0,4$	<LOD	$1070 \pm 5,3$	$92,9 \pm 1,4$
15	$19,8 \pm 0,9$	$12,3 \pm 0,4$	<LOD	1341 ± 17	$114 \pm 0,4$
16	$57,1 \pm 11$	$11,0 \pm 0,6$	<LOD	1332 ± 12	$114 \pm 0,3$
17	$83,8 \pm 8,3$	$12,0 \pm 0,6$	<LOD	1504 ± 30	$128 \pm 1,2$
18	$89,6 \pm 4,0$	$12,1 \pm 0,7$	<LOD	1571 ± 35	$122 \pm 0,3$
19	$129 \pm 1,7$	$11,9 \pm 0,5$	<LOD	$1201 \pm 7,6$	$95,3 \pm 0,9$
20	$24,1 \pm 1,3$	$9,70 \pm 0,3$	<LOD	1002 ± 28	$82,1 \pm 0,1$
21	$19,8 \pm 1,0$	$8,50 \pm 0,7$	<LOD	874 ± 14	$72,3 \pm 0,4$
22	$63,5 \pm 12$	$13,2 \pm 0,6$	<LOD	$891 \pm 6,1$	$71,4 \pm 1,4$

<LOD = u kapalných vzorků signály pod mezí detekce ($0,41 \text{ mg L}^{-1}$)

I přes značné rozšíření smrku a četným výzkumům sledujícím prvkové složení jehličí je k dispozici pouze malé množství dat, která mohou sloužit alespoň pro částečné srovnání [3]. K relevantním podkladům lze využít výzkum [24] složení popela mj. ze dřeva smrků z Orlických hor, zaměřený na rekonstrukci historické výroby skla s využitím potaše získávané vyluhováním z popelu. Srovnání s těmito výsledky ukazuje především nízký obsah draslíku ve zkoumaném vzorku kmene smrku. I když v citované práci byly kmeny spáleny i s kůrou, která zpravidla obsahuje několikanásobně více sledovaných prvků než samotné dřevo [25], výrazně podprůměrný je obsah draslíku i ve srovnání s dalšími údaji. Překvapující jsou i v této bakalářské práci naměřené hodnoty barya pohybující se vždy pod mezí detekce. Podložní hornina se vyznačuje naopak vysokými (výrazně nadprůměrnými)

obsahy draslíku a barya [22], přičemž právě u prvků jako stroncium a baryum (stejně jako rubidium, cesium, lithium) má jejich obsah i v biomase značnou korelaci s geologickým podložím [3].

5 ZÁVĚR

V rámci této bakalářské práce byly zjištěny koncentrace vybraných prvků (železo, mangan, sodík, draslík, vápník, hořčík, baryum, měď, zinek, stroncium, hliník) ve vzorku kmene smrku, pocházejícího z uschlého stromu, metodou atomové absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací.

Část práce byla věnována nalezení optimálních podmínek pro stanovení uvedených prvků. Nejprve byla optimalizována výška paprsku nad hranou hořáku. Nejvyššího absorpčního signálu bylo u většiny prvků dosaženo při výšce 7,0 mm. Dále pak byla optimalizována průtoková rychlost acetylenu v závislosti na typu použitého oxidovadla. U většiny prvků, při jejichž stanovení byl jako oxidovadlo zvolen vzduch, bylo nejvyššího absorpčního signálu dosaženo při průtokové rychlosti 2,0 mL min⁻¹. U většiny prvků, kde byl jako oxidovadlo zvolen oxid dusný, byla hodnota průtokové rychlosti 5,5 mL min⁻¹. Za optimálních podmínek byly poté zjištěny základní charakteristiky stanovení jednotlivých prvků (viz Tab. 4.3 a 4.4).

Závěrečná část práce byla věnována analýze reálných vzorků kmene smrku a vyhodnocení koncentrace vybraných prvků. Vzorky byly zváženy a rozloženy v mikrovlnném rozkladném zařízení za přítomnosti kyseliny dusičné. Analyzováno bylo celkem 22 vzorků dřeva rozdílného stáří. Koncentrace prvků byla přepočítána na navážku původního vzorku na µg g⁻¹ (viz Tab. 4.5 a 4.6). Poté bylo provedeno krátké srovnání výsledků s některými literárními předlohami.

Z výše uvedeného vyplývá, že cíle bakalářské práce byly splněny. Výsledky získané v této bakalářské práci mohou do budoucna posloužit jako další relevantní materiál pro srovnání prvkového zastoupení v kmenech smrků.

6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Navrátil, T.; Shanley, J. B.; Skřivan, P.; Krám, P.; Mihaljevič, M.; Drahota, P.: Manganese Biogeochemistry in a Central Czech Republic Catchment, *Water Air Soil Pollut* **186**, 149 – 165 (2007)
- [2] Vassilev, S. V.; Baxter, D.; Andersen, L. K.; Vassileva, C. G.: An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel* **89**:5, 913 – 933 (2010)
- [3] Sucharová, J.; Reimann, C.; Suchara, I.; Boyd, R.: Distribution of elements in chosen compartments of coniferous forests in the Czech Republic – In: Bargańska, Z.; Beyer, A.; Klimaszewska, K.; et al. [eds.]: The Proceedings of 15th International Conference on Heavy Metals in the Environment, Gdansk University of Technology, 254–257, Sept. 19-23 (2010)
- [4] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.: *Chemistry of Elements*, Oxford, Pergamon Press Plc, 1984, ISBN 80-85427-38-9
- [5] Wedepohl, K. H.: The composition of the continental-crust , *Geochimica et cosmochimica acta* **59**:7, 1217 – 1232 (1995)
- [6] Bouška, V.; Jakeš, P.; Pačes, T.; Pokorný, V.: *Geochemie*, Praha, Academia, 1980
- [7] Heaney, R. P.; Barger-Lux, M. J.: Low Calcium Intake: The Culprit in Many Chronic Diseases, *Journal of Dairy Science* **77**:5, 1155 – 1160 (1994)
- [8] Heaney, R. P.; Barger-Lux, M. J.: The role of calcium intake in preventing bone fragility, hypertension, and certain cancers, *Journal of nutrition* **124**:8, 1406 – 1411 (1994)
- [9] Němcová, I.; Čermáková, L.; Rychlovský, P.: *Spektrometrické analytické metody I.*, Praha, vydavatelství Karolinum, 1997
- [10] Beaty, R. D.; Kerber, J. D.: *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*, 2nd ed., Norwalk, The Perkin-Elmer Corporation, 1993
- [11] Kalous, V. a kol.: *Metody chemického výzkumu*, Praha, nakladatelství SNTL, 1987
- [12] Černohorský, T.; Jandera, P.: *Atomová spektrometrie*, Univerzita Pardubice, 1997, ISBN 80-719-4114-X
- [13] Komárek, J.: *Atomová absorpční spektrometrie*, Brno, Masarykova univerzita, 2000, ISBN 80-210-2500-X

-
- [14] Price, W. J.: *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption*, London, Heyden & Son Ltd., 1979, ISBN 0-85501-455-5
- [15] Klouda, P.: *Moderní analytické metody*, 2 upr. a dopl. vyd., Ostrava, nakladatelství Pavel Klouda, 2003, ISBN 80-86369-07-2
- [16] Robinson, J. W.: *Atomic Spectroscopy*, 2nd ed., New York, Marcel Dekker Inc., 1996, ISBN 0-8247-9742-6
- [17] Cantle, J. E.: *Atomic absorption spectrometry*, Amsterdam, Elsevier scientific publishing company, 1982, ISBN 0-444-42015-0
- [18] Navrátil, T.; Šimeček, M.; Shanley, J. B.; Rohovec, J.; Hojdová, M.; Houška, J.: The history of mercury pollution (Neratovice, Czech Republic) as recorded by Scots pine tree rings and other bioindicators, *Science of the Total Environment* **586**, 1182 – 1192 (2017)
- [19] Silkin, P. P.; Ekimova, N. V.: Relationship of strontium and calcium concentrations with the parameters of cell structure in Siberian spruce and fir tree-rings, *Dendochronologia* **30:2**, 189 – 194 (2012)
- [20] Myre, R.; Camiré, C.: Distribution de P, K, Ca, Mg, Mn et Zn dans la tige des mélèzes européen et laricin, *Annals of Forest Science* **51**, 121 – 134 (1994)
- [21] Hristovski, S; Melovski, L.: Radial patterns of 13 elements in the tree ring of beech trees from Mavrovo national park, FYROM, *Archives of Biological Science* **62:2**, 351 – 361 (2010)
- [22] Rajlich, P.; Stejskal, M.: Rekrystalizované pseudotachylity na lokalitách Malenice u Vimperka a Chrášťany u Benešova u Prahy, *Sborník Jihočeského muzea v Českých Budějovicích, Přírodní vědy* **46**, 43 – 58 (2006)
- [23] Opekar, F.; Jelínek, I.; Rychlovský, P.; Plzák, Z.: *Základní analytická chemie*, Praha, vydavatelství Karolinum, 2003
- [24] Cílová Z.; Woitsch J.: Potash – a key raw material of glass batch for Bohemian glasses from 14th – 17th centuries?, *Journal of Archaeological Science* **39:2**, 371–380 (2012)
- [25] Rademacher, P.: Nährelementgehalte in den Kompartimenten wichtiger Wirtschaftsbaumarten und deren Bedeutung für die Reststoffverwertung, *Holz als Roh- und Werkstoff* **63**, 285 – 296 (2005)